

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 6 月 3 日 (03.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/046247 A1

(51) 国際特許分類:  
83/08, B32B 27/00, G02B 1/11

C08L 83/04,

[JP/JP]; 〒567-8680 大阪府 茨木市 下穂積 1 丁目 1 番  
2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014570

(74) 代理人: 鈴木 崇生, 外 (SUZUKI, Takao et al.); 〒  
532-0011 大阪府 大阪市 淀川区 西中島 7 丁目 1-20 第  
1 スエヒロビル Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2003 年 11 月 17 日 (17.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-336093  
2002 年 11 月 20 日 (20.11.2002) JP

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,  
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工  
株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP];  
〒567-8680 大阪府 茨木市 下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka  
(JP).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS,  
MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特  
許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッ  
パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者; および

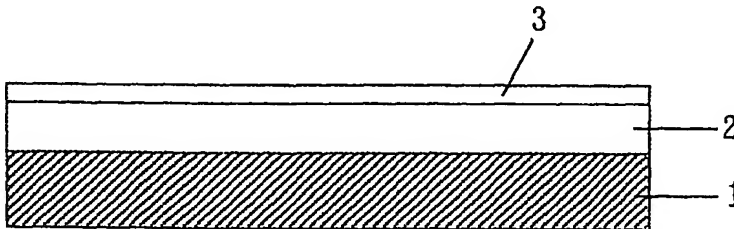
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉岡 昌宏 (YOSH-  
IOKA, Masahiro) [JP/JP]; 〒567-8680 大阪府 茨木市 下  
穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).  
宮武 稔 (MIYATAKE, Minoru) [JP/JP]; 〒567-8680 大  
阪府 茨木市 下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会  
社内 Osaka (JP). 重松 崇之 (SHIGEMATSU, Takayuki)

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURING RESIN COMPOSITION, CURED FILM AND ANTIREFLECTION FILM

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物、硬化膜、及び反射防止フィルム



having a fluoroalkyl structure and a polysiloxane structure.

(57) Abstract: A curing resin com-  
position which enables formation  
of an antireflection layer having  
good abrasion resistance and a cured  
film obtained from such a curing  
resin composition are disclosed.  
The curing resin composition  
contains (A) a siloxane oligomer  
having an average molecular weight  
of 500-10000 based on ethylene  
glycol standards and (B) a fluorine  
compound having a number-average  
molecular weight of 5000 or more  
based on polystyrene standards and

(57) 要約: 本発明は耐擦傷性の良好な反射防止層を形成できる硬化性樹脂組成物を提供すること、また当該硬化性樹脂組成物から得られる硬化膜を提供することを目的とする。本発明の硬化性樹脂組成物は、エチレングリコール換算による平均分子量が 500 ~ 10000 であるシロキサンオリゴマー (A)、およびポリスチレン換算による数平均分子量が 5000 以上であって、フルオロアルキル構造およびポリシロキサン構造を有するフッ素化合物 (B) を含有する。

WO 2004/046247 A1

## 明細書

### 硬化性樹脂組成物、硬化膜、及び反射防止フィルム

#### 技術分野

本発明は、硬化性樹脂組成物および硬化膜に関する。本発明の硬化性樹脂組成物は反射防止層形成剤として有用であり、その硬化膜は、反射防止フィルムの反射防止層を形成する。当該反射防止層を有する反射防止フィルムは、光学素子と組み合わせて用いることができ、液晶ディスプレイ（LCD）、有機EL表示装置、PDPなどの表示装置において画面の視認性の低下を抑えるために用いられている。たとえば、ワープロ、コンピューター、テレビ、カーナビゲーション用モニター、ビデオカメラ用モニター、携帯電話、PHS等に利用できる。

#### 技術背景

各種ディスプレイの一つに液晶ディスプレイがある。近年、液晶ディスプレイの広視野角化、高精細化といった表示デバイスとしての視認性向上の要望がよりいっそう高まっている。液晶ディスプレイの視認性向上を追求すると、液晶ディスプレイ表面、すなわち偏光板表面の表面反射によるコントラストの低下を無視できない。とりわけ、例えばカーナビゲーション用モニター、ビデオカメラ用モニター、携帯電話、PHS等の屋外で使用する頻度の高い各種携帯情報端末は表面反射による視認性の低下が顕著である。このため偏光板には反射防止処理を施すことが一般的となっている。特に前記携帯情報端末機器に装着される偏光板では、反射防止処理が必要不可欠になっている。

反射防止処理は、一般的に真空蒸着法やスパッタリング法、CVD法等のドライ処理法により、屈折率の異なる材料からなる複数の薄膜の多層積層体を作製し、可視光領域の反射をできるだけ低減させるような設計が行われている。しかし、上記のドライ処理での薄膜の形成には真空設備が必要であり、処理費用が非常

に高価となる。そのため、最近ではウエットコーティングでの反射防止膜の形成により反射防止処理を行った反射防止フィルムを作製している。反射防止フィルムの構成は、通常、基材となる透明基板／ハードコート性付与のための樹脂層／低屈折率の反射防止層からなる構成となっている。かかる反射防止フィルムにおいて、反射率の観点からハードコート層には高屈折率が求められ、反射防止層にはより低い屈折率が求められる。

反射防止層を形成する低屈折率材料としては、屈折率や防汚染性の観点からフッ素含有ポリマーなどが用いられている（たとえば、特開昭61-40845号公報参照）。たとえば、特開昭61-40845号公報等では、屈折率が低く可溶性のフッ素系樹脂を有機溶剤に溶解したコーティング溶液が用いられており、これを、基板表面に塗布・乾燥することにより反射防止層が形成されている。しかし、フッ素系樹脂により形成される反射防止層は、基材との密着性が不十分のため耐擦傷性が悪く、繰り返し摩擦された場合には、反射防止層が容易に剝離してしまう。その結果、反射防止機能が低下して、画面の表示品を落とす問題があった。

また、反射防止層にポリシロキサン構造を有するフッ素含有化合物を用いることが提案されている（たとえば、特開平9-208898号公報参照）。しかし、かかるフッ素含有化合物であっても十分な耐擦傷性が得られているとはいえない。

本発明は、耐擦傷性の良好な反射防止層を形成できる硬化性樹脂組成物を提供すること、また当該硬化性樹脂組成物から得られる硬化膜を提供することを目的とする。

また本発明は、前記硬化膜を用いた反射防止フィルムを提供することを目的とする。また当該反射防止フィルムが設けられている光学素子を提供することを目的とする。さらには当該反射防止フィルムまたは光学素子が装着されている表示装置を提供することを目的とする。

## 発明の開示

本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、以下に示す硬化性

樹脂組成物を用いることにより前記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに到った。すなわち本発明は、エチレングリコール換算による平均分子量が500～10000であるシロキサンオリゴマー（A）、

およびポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上であって、フルオロアルキル構造およびポリシロキサン構造を有するフッ素化合物（B）を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物、に関する。

上記本発明の硬化性樹脂組成物によれば、シロキサンオリゴマー（A）とフッ素化合物（B）のポリシロキサン構造とが反応して硬化することにより、得られる硬化膜の耐擦傷性を向上させることができる。シロキサンオリゴマー（A）は、エチレングリコール換算による平均分子量が500～10000であれば特に制限はない。シロキサンオリゴマーの平均分子量が500未満の場合には、硬化性樹脂組成物の塗工および保存安定性が低下し、塗工液がゲル化することがあり好ましくない。一方、シロキサンオリゴマー（A）の平均分子量が10000を超える場合には、硬化膜の耐擦傷性を十分に確保できないため好ましくない。シロキサンオリゴマー（A）の平均分子量は、800～9000であることが好ましい。硬化膜は、硬化膜を形成する基材との密着性がよく、それらの界面で剝離が生じることはない。前記平均分子量はいずれもGPCにより測定される値である。

前記硬化性樹脂組成物のフッ素原子含有量は、20重量%以上であることが好ましい。フッ素原子含有量を前記範囲とすることで防汚染性の良好な硬化膜を形成することができる。フッ素原子含有量は20～40重量%であることが好ましい。

前記硬化性樹脂組成物は、さらに、架橋性化合物を含有していることが好ましい。架橋性化合物による架橋構造の付与により、硬化膜の皮膜強度が強くなり、耐擦傷性をさらに向上させることができる。

前記硬化性樹脂組成物は、さらに、酸発生剤を含有していることが好ましい。酸発生剤により硬化膜の皮膜強度が強くなり、耐擦傷性をさらに向上させることができる。また酸発生剤により、シロキサンオリゴマー（A）とフッ素化合物（B）のポリシロキサン構造との硬化反応が促進され、硬化膜の製造工程が簡易に

なる上からも好ましい。

また本発明は、前記硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化膜、に関する。当該硬化膜は、たとえば、反射防止層等として有用である。

前記硬化膜は、X線光電子分光法により測定した、硬化膜表面のシリコン原子（Si）とフッ素原子（F）のピーク強度比（Si/F）が0.4～2であることが好ましい。硬化膜に含まれるシリコン原子（Si）とフッ素原子（F）の比率は、X線光電子分光法により測定した硬化膜表面のピーク強度比（Si/F）＝0.4～2であることが好ましい。さらには0.5～1.5であるのが好ましい。ピーク強度比（Si/F）が大きすぎると、硬化膜の防汚染性が低下したり、屈折率が上昇してしまうおそれがあり好ましくない。一方、ピーク強度比（Si/F）が低すぎると、硬化膜の強度が低下したり、フィルムが帯電しやすくなるおそれがあり好ましくない。

また本発明は、透明基板の片面に直接または他の層を介してハードコート層が設けられており、さらに当該ハードコート層の表面に反射防止層が積層された反射防止フィルムにおいて、前記反射防止層が前記硬化膜により形成されたものであることを特徴とする反射防止フィルム、に関する。

前記反射防止フィルムにおいて、ハードコート層の表面が凸凹形状となっており光防眩性を有することが好ましい。

また本発明は、前記反射防止フィルムが、光学素子の片面又は両面に設けられていることを特徴とする光学素子に関する。本発明の反射防止フィルムは各種の用途に用いることができ、たとえば、光学素子に用いられる。本発明の反射防止フィルムを積層した偏光板は、反射防止機能だけでなく、ハードコート性や耐擦傷性、耐久性などにも優れる。

さらに本発明は、前記反射防止フィルムまたは前記光学素子を装着した表示装置に関する。本発明の反射防止フィルム、光学素子は各種の用途に用いることができ、たとえば、画像表示装置の最表面等に設けられる。

発明を実施するための最良の形態

本発明の硬化性樹脂組成物は、エチレングリコール換算による平均分子量が5

00～10000以下であるシロキサンオリゴマー（A）、およびポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上であって、フルオロアルキル構造およびポリシロキサン構造を有するフッ素化合物（B）を含有する。

シロキサンオリゴマー（A）は、前記平均分子量の範囲のものを特に制限なく使用することができる。シロキサンオリゴマー（A）は、加水分解性アルコキシシランを重合することにより調製することができ、市販のシロキサンオリゴマーをそのまま使用することができる。シロキサンオリゴマー（A）は、加水分解性アルコキシシランを大量のアルコール溶媒（たとえば、メタノール、エタノール等）に入れ、水と酸触媒（塩酸、硝酸など）の存在下、室温で数時間反応させ、部分的に加水分解後縮重合させることによって得られる。シロキサンオリゴマー（A）の重合度は加水分解性アルコキシシランと水の添加量によって制御できる。

加水分解性アルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ペンチルトリメトキシシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ヘプチルトリメトキシシラン、ヘプチルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のトリアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のジアルコキシシラン等があげられる。これらのなかでも、硬化膜の耐擦

傷性を向上させる点からテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。

フルオロアルキル構造およびポリシロキサン構造を有するフッ素化合物 (B) は、ポリスチレン換算による数平均分子量が 5 0 0 0 以上のものを特に制限なく使用できる。フッ素化合物 (B) は、たとえば、ゾルーゲル反応によって縮合可能なアルコキシシリル基を有するパーフルオロアルキルアルコキシシランと、一般式 (1) :  $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$  (式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 1~5 のアルキル基を示す) で表されるテトラアルコキシシランを主成分とする加水分解性アルコキシシランを、アルコール溶媒 (たとえば、メタノール、エタノール等) 中で有機酸 (たとえばシュウ酸等) やエステル類の存在下で加熱し縮重合させることにより得られる。得られた化合物 (B) 中には、ポリシロキサン構造が導入されている。

なお、これらの反応成分の比率は特に制限されないが、通常、パーフルオロアルキルアルコキシシラン 1 モルに対して、加水分解性アルコキシシラン 1~1 0 0 モル程度、さらには 2~1 0 モルとするのが好適である。

パーフルオロアルキルアルコキシシランとしては、たとえば、一般式 (2) :  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR}^2)_3$  (式中、 $\text{R}^2$  は、炭素数 1~5 個のアルキル基を示し、 $n$  は 0~1 2 の整数を示す) で表される化合物があげられる。具体的には、たとえば、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシランなどがあげられる。これらのなかでも前記  $n$  が 2~6 の化合物が好ましい。

一般式 (1) :  $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$  (式中、 $\text{R}^1$  は炭素数 1~5 のアルキル基を示す) で表されるテトラアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシランなどがあげられる。これらのなかでもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどが好ましい。なお、フッ素化合物 (B) の調製にあたっては、前記一般式 (1) で例示のテトラアルコキシシランを、加水分解性アルコキシシランの、通常、8 0 モル%以上とし、これに一般式 (1) に含まれない前述の加水分解性アルコキ

シシランを用いることができる。

フッ素化合物（Ｂ）は、水酸基および／またはエポキシ基を有することが好ましい。フッ素化合物（Ｂ）の水酸基および／またはエポキシ基は、シロキサンオリゴマー（Ａ）またはフッ素化合物（Ｂ）のポリシロキサン構造と反応して、硬化膜の皮膜強度が強くなり、耐擦傷性をさらに向上させることができる。水酸基および／またはエポキシ基は、フルオロアルキル構造に導入されていてもよく、ポリシロキサン構造に導入されていてもよい。水酸基および／またはエポキシ基はこれら官能基を有する化合物を共重合することにより導入できる。

本発明の硬化性樹脂組成物中の前記シロキサンオリゴマー（Ａ）とフッ素化合物（Ｂ）の混合割合は、当該組成物から得られる硬化膜の用途に応じて適宜に調製される。シロキサンオリゴマー（Ａ）の割合が多くなると、フッ素化合物（Ｂ）の割合が少なくなり、硬化膜の屈折率が上昇したり、防汚染性が低下する傾向がある。一方、シロキサンオリゴマー（Ａ）の割合が少なくなると、硬化膜の皮膜強度が弱くなり、耐擦傷性が低下する傾向がある。これらの観点から、硬化性樹脂組成物中、シロキサンオリゴマー（Ａ）の割合は、シロキサンオリゴマー（Ａ）とフッ素化合物（Ｂ）の合計に対して、通常、固形分で５～９０重量％であるのが好ましい。より好ましくは、３０～７５重量％である。

硬化性樹脂組成物には架橋性化合物を配合することができる。架橋性化合物としては、たとえば、メラミン樹脂、グリコール類、アクリル系樹脂、アジド類、イソシアネート類などがあげられる。これらのなかでも硬化性樹脂組成物の保存安定性から、メチロール化メラミン、アルコキシメチル化メラミンまたはこれらの誘導体などのメラミン樹脂が好ましい。架橋性化合物の使用割合は、フッ素化合物（Ｂ）１００重量部に対して、７０重量部以下が好ましい。より好ましくは３０重量部以下、さらに好ましくは５～３０重量部である。

硬化性樹脂組成物には酸発生剤を配合することができる。酸発生剤は、硬化性樹脂組成物中で均一に溶解し、硬化性樹脂組成物を分解したり、硬化膜の皮膜透明性を低下させないものが好ましい。酸発生剤としては、ｐ－トルエンスルホン酸、安息香酸等の有機酸や、トリアジン系化合物等の光酸発生剤などがあげられる。酸発生剤の使用割合は、フッ素化合物（Ｂ）１００重量部に対して、１０重



量部以下が好ましい。より好ましくは5重量部以下、さらに好ましくは0.1～5重量部である。

硬化性樹脂組成物は、前記各成分を好ましくは前記割合となるように混合した溶液として調製できる。硬化性樹脂組成物には、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、フッ化マグネシウム、セリア等をアルコール溶媒に分散したゾルなどを添加しても良い。その他、金属塩、金属化合物などの添加剤を適宜に配合することができる。

硬化性樹脂組成物の調製に用いられる溶媒は、各成分等を分離することなく溶解できるものを特に制限なく使用することができる。たとえば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル酢酸ブチル等のエステル類があげられる。さらに、塗工性や溶液の安定性を向上させる目的で、各成分が析出しない範囲でアルコール類等の貧溶媒を用いることもできる。

溶液濃度は、溶液安定性を損なわない範囲であれば特に制限されない。硬化性樹脂組成物を、反射防止層形成剤に用いる場合には薄膜を厚み精度よく形成する必要があるため、通常、0.1～20重量%、好ましくは0.5～10重量%の程度とするのが、取扱い易く好ましい。

硬化性樹脂組成物（溶液）は基材に塗工した後、乾燥、硬化することにより硬化膜を形成する。塗工方法は特に制限されず、通常の方法、例えば、ドクターブレード法、グラビアロールコーター法、ディッピング法、スピンコート法、刷毛塗り法フレキソ印刷法などがあげられる。

硬化条件は、硬化性樹脂組成物に応じて、加熱または活性光線照射により行うことができる。乾燥条件、硬化条件は使用する溶媒の沸点や飽和蒸気圧、基材の種類等により適宜に決定できるが、硬化性樹脂組成物を反射防止層として利用する場合には、基材の着色や分解を抑えるため、加熱する場合には、通常160℃以下、UV照射する場合には通常2 J/cm<sup>2</sup> 以下とするのが好ましい。

以下に本発明の好ましい実施形態を、硬化膜として反射防止層を形成した場合を、図面を参照しながら説明する。図1は、透明基板1上のハードコート層2の表面に反射防止層3が積層された反射防止フィルムである。図2は、ハードコー

ト層 2 中に微粒子 4 を分散させハードコート層 2 の表面を凹凸形状とした反射防止フィルムである。なお、図 1、図 2 では、ハードコート層 2 を透明基板 1 上に直接積層しているが、ハードコート層 2 は複数設けることもでき、その間には、別途、易接着層、導電層等の他の層を形成することもできる。

透明基板 1 は、可視光の光線透過率に優れ（光線透過率 90%以上）、透明性に優れるもの（ヘイズ値 1%以下）であれば特に制限はない。透明基板 1 としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系ポリマー、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース等のセルロース系ポリマー、ポリカーボネート系ポリマー、ポリメチルメタクリレート等のアクリル系ポリマー等の透明ポリマーからなるフィルムがあげられる。またポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体等のスチレン系ポリマー、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ないしノルボルネン構造を有するポリオレフィン、エチレン・プロピレン共重合体等のオレフィン系ポリマー、塩化ビニル系ポリマー、ナイロンや芳香族ポリアミド等のアミド系ポリマー等の透明ポリマーからなるフィルムもあげられる。さらにイミド系ポリマー、スルホン系ポリマー、ポリエーテルスルホン系ポリマー、ポリエーテルエーテルケトン系ポリマー、ポリフェニレンスルフィド系ポリマー、ビニルアルコール系ポリマー、塩化ビニリデン系ポリマー、ビニルブチラール系ポリマー、アリレート系ポリマー、ポリオキシメチレン系ポリマー、エポキシ系ポリマーや前記ポリマーのブレンド物等の透明ポリマーからなるフィルムなどもあげられる。特に光学的に複屈折の少ないものが好適に用いられる。偏光板の保護フィルムの観点よりは、トリアセチルセルロース、ポリカーボネート、アクリル系ポリマー、シクロオレフィン系樹脂、ノルボルネン構造を有するポリオレフィンなどが好適である。本発明は、トリアセチルセルロースのように、高い温度での焼成が難しい透明基材について好適である。なお、トリアセチルセルロースは、130℃以上ではフィルム中の可塑剤が揮発し特性が著しく低下する。

また、特開 2001-343529 号公報（WO 01/37007）に記載のポリマーフィルム、たとえば、（A）側鎖に置換および／または非置換イミド基を有する熱可塑性樹脂と、（B）側鎖に置換および／非置換フェニルならびにニ

トリル基を有する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物があげられる。具体例としてはイソブチレンとN-メチルマレイミドからなる交互共重合体とアクリロニトリル・スチレン共重合体とを含有する樹脂組成物のフィルムがあげられる。フィルムは樹脂組成物の混合押出品などからなるフィルムを用いることができる。

偏光特性や耐久性などの点より、特に好ましく用いることができる透明基板は、表面をアルカリなどでケン化処理したトリアセチルセルロースフィルムである。透明基板1の厚さは、適宜に決定しうるが、一般には強度や取扱性等の作業性、薄層性などの点より10～500 $\mu$ m程度である。特に20～300 $\mu$ mが好ましく、30～200 $\mu$ mがより好ましい。

また、基材フィルムは、できるだけ色付きがないことが好ましい。したがって、 $Rth = [(nx + ny) / 2 - nz] \cdot d$ （ただし、 $nx$ 、 $ny$ はフィルム平面内の主屈折率、 $nz$ はフィルム厚方向の屈折率、 $d$ はフィルム厚みである）で表されるフィルム厚み方向の位相差値が-90nm～+75nmである保護フィルムが好ましく用いられる。かかる厚み方向の位相差値（ $Rth$ ）が-90nm～+75nmのものを使用することにより、保護フィルムに起因する偏光板の着色（光学的な着色）をほぼ解消することができる。厚み方向位相差値（ $Rth$ ）は、さらに好ましくは-80nm～+60nm、特に-70nm～+45nmが好ましい。

ハードコート層2はハードコート性に優れ、皮膜層形成後に十分な強度を持ち、光線透過率の優れたものであれば特に制限はない。当該ハードコート層2を形成する樹脂としては、熱硬化型樹脂、熱可塑性樹脂、紫外線硬化型樹脂、電子線硬化型樹脂、二液混合型樹脂などがあげられるが、これらのなかでも紫外線照射による硬化処理にて、簡単な加工操作にて効率よくハードコート層を形成することができる紫外線硬化型樹脂が好適である。紫外線硬化型樹脂としては、ポリエステル系、アクリル系、ウレタン系、アミド系、シリコン系、エポキシ系等の各種のものがあげられ、紫外線硬化型のモノマー、オリゴマー、ポリマー等が含まれる。好ましく用いられる紫外線硬化型樹脂は、例えば紫外線重合性の官能基を有するもの、なかでも当該官能基を2個以上、特に3～6個有するアクリル系のモノマーやオリゴマーを成分を含むものがあげられる。また、紫外線硬化型

樹脂には、紫外線重合開始剤が配合されている。

ハードコート層 2 の表面は微細凹凸構造にして防眩性を付与することができる。表面に微細凹凸構造を形成する方法は特に制限されず、適宜な方式を採用することができる。たとえば、前記ハードコート層 2 の形成に用いたフィルムの表面を、予め、サンドブラストやエンボスロール、化学エッチング等の適宜な方式で粗面化处理してフィルム表面に微細凹凸構造を付与する方法等により、ハードコート層 2 を形成する材料そのものの表面を微細凹凸構造に形成する方法があげられる。また、ハードコート層 2 上に別途ハードコート層 2 を塗工付加し、当該樹脂皮膜層表面に、金型による転写方式等により微細凹凸構造を付与する方法があげられる。また、図 2 のようにハードコート層 2 に微粒子 4 を分散含有させて微細凹凸構造を付与する方法などがあげられる。これら微細凹凸構造の形成方法は、二種以上の方法を組み合わせ、異なる状態の微細凹凸構造表面を複合させた層として形成してもよい。前記ハードコート層 2 の形成方法のなかでも、微細凹凸構造表面の形成性等の観点より、微粒子 4 を分散含有するハードコート層 2 を設ける方法が好ましい。

以下、微粒子 4 を分散含有させてハードコート層 2 を設ける方法について説明する。微粒子 4 としては、各種金属酸化物、ガラス、プラスチックなどの透明性を有するものを特に制限なく使用することができる。例えばシリカやジルコニア、チタニア、酸化カルシウム等の金属酸化物や導電性を有するアルミナ、酸化錫、酸化インジウム、酸化カドミウム、酸化アンチモン等の無機系導電性微粒子、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリウレタン、アクリルースチレン共重合体、ベンゾグアナミン、メラミン、ポリカーボネート等の各種ポリマーからなる架橋又は未架橋の有機系微粒子やシリコン系微粒子などがあげられる。なお、これらの形状は特に制限されずビーズ状の球形であってもよく、粉末等の不定型のものであってもよい。これら微粒子 4 は 1 種または 2 種以上を適宜に選択して用いることができる。微粒子の平均粒子径は  $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $2 \sim 5 \mu\text{m}$  である。また、微粒子には、屈折率制御や、導電性付与の目的で、金属酸化物の超微粒子などを分散、含浸しても良い。微粒子 4 の割合は、微粒子 4 の平均粒子径、ハードコート層の厚さ等を考慮して適宜に決定されるが、一般

的に、樹脂 100 重量部に対して、1～20 重量部程度であり、さらには 5～15 重量部とするのが好ましい。

前記紫外線硬化型樹脂（ハードコート層 2 の形成）には、レベリング剤、チクソトロピー剤、帯電防止剤等の添加剤を用いることができる。チクソトロピー剤を用いると、微細凹凸構造表面における突出粒子の形成に有利である。チクソトロピー剤としては、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のシリカ、マイカ、スメクタイト等があげられる。

ハードコート層 2 の形成方法は特に制限されず、適宜な方式を採用することができる。たとえば、前記透明基板 1 上に、樹脂（微粒子 4 を適宜に含有する）を塗工し、乾燥後、硬化処理する。微粒子 4 を含有する場合には表面に凹凸形状を呈するようなハードコート層 2 を形成する。前記樹脂の塗工は、ファンテン、ダイコーター、キャストイング、スピンコート、ファンテンメタリング、グラビア等の適宜な方式で塗工される。なお、塗工にあたり、前記樹脂は、トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルアルコール、エチルアルコール等の一般的な溶剤で希釈してもよく、希釈することなくそのまま塗工することもできる。また、ハードコート層 2 の厚さは特に制限されないが、 $0.5\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 程度、特に  $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ とするのが好ましい。

ハードコート層 2 の屈折率は、低くなると反射率が上がり、反射防止機能を損なうおそれがある。一方、屈折率が高くなりすぎると反射光に色が付くため好ましくない。ハードコート層の屈折率は、 $n_d^{20}$ （ $20^\circ\text{C}$ の屈折率） $= 1.50\sim 1.75$ である。ハードコート層の屈折率は、目標とする反射率の光学に応じて、適宜に調整することができる。

反射防止層 3 は、本発明の硬化膜により形成される。好適な反射防止効果を得るためには、反射防止層（低屈折率層）／ハードコート層の構成であれば、反射防止層の屈折率は、低いほど好ましい。一方、屈折率が低すぎると反射光に色が付くため好ましくない。反射防止層の屈折率は、 $n_d^{20}$ （ $20^\circ\text{C}$ の屈折率） $= 1.35\sim 1.45$ 、好ましくは  $1.37\sim 1.42$ である。

反射防止層の厚さは特に制限されないが、 $0.05\sim 0.3\text{ }\mu\text{m}$ 程度、特に 0

． 1 ～ 0.3  $\mu\text{m}$  とするのが好ましい。反射防止層の厚さは、反射防止フィルムを形成する材料の屈折率および入射光の設計波長により決定するのが好ましい。たとえば、ハードコート層の屈折率が 1.51、反射防止層の屈折率が 1.38、反射防止層への入射光の設計波長を 550 nm とすると、反射防止層の厚さは約 0.1  $\mu\text{m}$  と計算される。

また、前記図 1 または図 2 の反射防止フィルムの透明基板 1 には、光学素子を接着することができる（図示せず）。

光学素子としては、偏光子があげられる。偏光子は、特に制限されず、各種のものを使用できる。偏光子としては、たとえば、ポリビニルアルコール系フィルム、部分ホルマール化ポリビニルアルコール系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルム等の親水性高分子フィルムに、ヨウ素や二色性染料等の二色性物質を吸着させて一軸延伸したもの、ポリビニルアルコールの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物等ポリエチン系配向フィルム等があげられる。これらのなかでもポリビニルアルコール系フィルムとヨウ素などの二色性物質からなる偏光子が好適である。これら偏光子の厚さは特に制限されないが、一般的に、5 ～ 80  $\mu\text{m}$  程度である。

ポリビニルアルコール系フィルムをヨウ素で染色し一軸延伸した偏光子は、たとえば、ポリビニルアルコールをヨウ素の水溶液に浸漬することによって染色し、元長の 3 ～ 7 倍に延伸することで作製することができる。必要に応じてホウ酸やヨウ化カリウムなどの水溶液に浸漬することもできる。さらに必要に応じて染色の前にポリビニルアルコール系フィルムを水に浸漬して水洗してもよい。ポリビニルアルコール系フィルムを水洗することでポリビニルアルコール系フィルム表面の汚れやブロッキング防止剤を洗浄することができるほか、ポリビニルアルコール系フィルムを膨潤させることで染色のムラなどの不均一を防止する効果もある。延伸はヨウ素で染色した後に行っても良いし、染色しながら延伸してもよし、また延伸してからヨウ素で染色してもよい。ホウ酸やヨウ化カリウムなどの水溶液中や水浴中でも延伸することができる。

前記偏光子は、通常、片側または両側に透明保護フィルムが設けられ偏光板として用いられる。透明保護フィルムは透明性、機械的強度、熱安定性、水分遮蔽

性、等方性などに優れるものが好ましい。透明保護フィルムとしては前記例示の透明基板と同様の材料のものが用いられる。前記透明保護フィルムは、表裏で同じポリマー材料からなる透明保護フィルムを用いてもよく、異なるポリマー材料等からなる透明保護フィルムを用いてもよい。前記反射防止フィルムを、偏光子（偏光板）の片側または両側に設ける場合、反射防止フィルムの透明基板は、偏光子の透明保護フィルムを兼ねることができる。

その他、透明保護フィルムの偏光子を接着させない面は、ハードコート層やスティッキング防止や目的とした処理を施したものであってもよい。ハードコート処理は偏光板表面の傷付き防止などを目的に施されるものであり、例えばアクリル系、シリコン系などの適宜な紫外線硬化型樹脂による硬度や滑り特性等に優れる硬化皮膜を透明保護フィルムの表面に付加する方式などにて形成することができる。また、スティッキング防止処理は隣接層との密着防止を目的に施される。なお、前記ハードコート層、スティッキング防止層等は、透明保護フィルムそのものに設けることができるほか、別途光学層として透明保護フィルムとは別体のものとして設けることもできる。

また偏光板の層間へ、例えばハードコート層、プライマー層、接着剤層、粘着剤層、帯電防止層、導電層、ガスバリアー層、水蒸気遮断層、水分遮断層等を挿入、または偏光板表面へ積層しても良い。また、偏光板の各層を作成する段階では、例えば、導電性粒子あるいは帯電防止剤、各種微粒子、可塑剤等を各層の形成材料に添加、混合等することにより改良を必要に応じておこなっても良い。

光学素子としては、実用に際して、前記偏光板に、他の光学素子（光学層）を積層した光学フィルムを用いることができる。その光学層については特に限定はないが、例えば反射板や半透過板、位相差板（ $1/2$  や  $1/4$  等の波長板を含む）、視角補償フィルムなどの液晶表示装置等の形成に用いられることのある光学層を1層または2層以上用いることができる。特に、偏光板に更に反射板または半透過反射板が積層されてなる反射型偏光板または半透過型偏光板、偏光板に更に位相差板が積層されてなる楕円偏光板または円偏光板、偏光板に更に視角補償フィルムが積層されてなる広視野角偏光板、あるいは偏光板に更に輝度向上フィルムが積層されてなる偏光板が好ましい。

反射型偏光板は、偏光板に反射層を設けたもので、視認側（表示側）からの入射光を反射させて表示するタイプの液晶表示装置などを形成するためのものであり、バックライト等の光源の内蔵を省略できて液晶表示装置の薄型化を図りやすいなどの利点を有する。反射型偏光板の形成は、必要に応じ、前記透明保護フィルム等を介して偏光板の片面に金属等からなる反射層を付設する方式などの適宜な方式にて行うことができる。

反射型偏光板の具体例としては、必要に応じマット処理した透明保護フィルムの片面に、アルミニウム等の反射性金属からなる箔や蒸着膜を付設して反射層を形成したものなどがあげられる。

反射板は前記偏光板の透明保護フィルムに直接付与する方式に代えて、その透明フィルムに準じた適宜なフィルムに反射層を設けてなる反射シートなどとして用いることもできる。なお反射層は、通常、金属からなるので、その反射面が透明保護フィルムや偏光板等で被覆された状態の使用形態が、酸化による反射率の低下防止、ひいては初期反射率の長期持続の点や、保護層の別途付設の回避の点などより好ましい。

なお、半透過型偏光板は、上記において反射層で光を反射し、かつ透過するハーフミラー等の半透過型の反射層とすることにより得ることができる。半透過型偏光板は、通常液晶セルの裏側に設けられ、液晶表示装置などを比較的明るい雰囲気中使用する場合には、視認側（表示側）からの入射光を反射させて画像を表示し、比較的暗い雰囲気においては、半透過型偏光板のバックサイドに内蔵されているバックライト等の内蔵光源を使用して画像を表示するタイプの液晶表示装置などを形成できる。すなわち、半透過型偏光板は、明るい雰囲気下では、バックライト等の光源使用のエネルギーを節約でき、比較的暗い雰囲気下においても内蔵光源を用いて使用できるタイプの液晶表示装置などの形成に有用である。

偏光板に更に位相差板が積層されてなる楕円偏光板または円偏光板について説明する。直線偏光を楕円偏光または円偏光に変えたり、楕円偏光または円偏光を直線偏光に変えたり、あるいは直線偏光の偏光方向を変える場合に、位相差板などが用いられる。特に、直線偏光を円偏光に変えたり、円偏光を直線偏光に変える位相差板としては、いわゆる  $1/4$  波長板（ $\lambda/4$  板とも言う）が用いられる



。1/2 波長板 ( $\lambda/2$  板とも言う) は、通常、直線偏光の偏光方向を変える場合に用いられる。

楕円偏光板はスパーツイストネマチック (STN) 型液晶表示装置の液晶層の複屈折により生じた着色 (青又は黄) を補償 (防止) して、前記着色のない白黒表示する場合などに有効に用いられる。更に、三次元の屈折率を制御したものは、液晶表示装置の画面を斜め方向から見た際に生じる着色も補償 (防止) することができて好ましい。円偏光板は、例えば画像がカラー表示になる反射型液晶表示装置の画像の色調を整える場合などに有効に用いられ、また、反射防止の機能も有する。上記した位相差板の具体例としては、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリプロピレンやその他のポリオレフィン、ポリアリレート、ポリアミドの如き適宜なポリマーからなるフィルムを延伸処理してなる複屈折性フィルムや液晶ポリマーの配向フィルム、液晶ポリマーの配向層をフィルムにて支持したものなどがあげられる。位相差板は、例えば各種波長板や液晶層の複屈折による着色や視角等の補償を目的としたものなどの使用目的に応じた適宜な位相差を有するものであってよく、2 種以上の位相差板を積層して位相差等の光学特性を制御したものなどであってもよい。

また上記の楕円偏光板や反射型楕円偏光板は、偏光板又は反射型偏光板と位相差板を適宜な組合せで積層したものである。かかる楕円偏光板等は、(反射型) 偏光板と位相差板の組合せとなるようにそれらを液晶表示装置の製造過程で順次別個に積層することによっても形成しうるが、前記の如く予め楕円偏光板等の光学フィルムとしたものは、品質の安定性や積層作業性等に優れて液晶表示装置などの製造効率を向上させうる利点がある。

視角補償フィルムは、液晶表示装置の画面を、画面に垂直でなくやや斜めの方向から見た場合でも、画像が比較的鮮明にみえるように視野角を広げるためのフィルムである。このような視角補償位相差板としては、例えば位相差フィルム、液晶ポリマー等の配向フィルムや透明基材上に液晶ポリマー等の配向層を支持したものなどからなる。通常の位相差板は、その面方向に一軸に延伸された複屈折を有するポリマーフィルムが用いられるのに対し、視角補償フィルムとして用い

られる位相差板には、面方向に二軸に延伸された複屈折を有するポリマーフィルムとか、面方向に一軸に延伸され厚さ方向にも延伸された厚さ方向の屈折率を制御した複屈折を有するポリマーや傾斜配向フィルムのような二方向延伸フィルムなどが用いられる。傾斜配向フィルムとしては、例えばポリマーフィルムに熱収縮フィルムを接着して加熱によるその収縮力の作用下にポリマーフィルムを延伸処理又は／及び収縮処理したものや、液晶ポリマーを斜め配向させたものなどが挙げられる。位相差板の素材原料ポリマーは、先の位相差板で説明したポリマーと同様のものが用いられ、液晶セルによる位相差に基づく視認角の変化による着色等の防止や良視認の視野角の拡大などを目的とした適宜なものを用いる。

また良視認の広い視野角を達成する点などより、液晶ポリマーの配向層、特にディスコティック液晶ポリマーの傾斜配向層からなる光学的異方性層をトリアセチルセルロースフィルムにて支持した光学補償位相差板が好ましく用いる。

偏光板と輝度向上フィルムを貼り合わせた偏光板は、通常液晶セルの裏側サイドに設けられて使用される。輝度向上フィルムは、液晶表示装置などのバックライトや裏側からの反射などにより自然光が入射すると所定偏光軸の直線偏光または所定方向の円偏光を反射し、他の光は透過する特性を示すもので、輝度向上フィルムを偏光板と積層した偏光板は、バックライト等の光源からの光を入射させて所定偏光状態の透過光を得ると共に、前記所定偏光状態以外の光は透過せずに反射される。この輝度向上フィルム面で反射した光を更にその後ろ側に設けられた反射層等を介し反転させて輝度向上フィルムに再入射させ、その一部又は全部を所定偏光状態の光として透過させて輝度向上フィルムを透過する光の増量を図ると共に、偏光子に吸収させにくい偏光を供給して液晶表示画像表示等に利用しうる光量の増大を図ることにより輝度を向上させうるものである。すなわち、輝度向上フィルムを使用せずに、バックライトなどで液晶セルの裏側から偏光子を通して光を入射した場合には、偏光子の偏光軸に一致していない偏光方向を有する光は、ほとんど偏光子に吸収されてしまい、偏光子を透過してこない。すなわち、用いた偏光子の特性によっても異なるが、およそ50%の光が偏光子に吸収されてしまい、その分、液晶画像表示等に利用しうる光量が減少し、画像が暗くなる。輝度向上フィルムは、偏光子に吸収されるような偏光方向を有する光を偏

光子に入射させずに輝度向上フィルムで一旦反射させ、更にその後ろ側に設けられた反射層等を介して反転させて輝度向上フィルムに再入射させることを繰り返し、この両者間で反射、反転している光の偏光方向が偏光子を通過し得るような偏光方向になった偏光のみを、輝度向上フィルムは透過させて偏光子に供給するので、バックライトなどの光を効率的に液晶表示装置の画像の表示に使用でき、画面を明るくすることができる。

輝度向上フィルムと上記反射層等の間に拡散板を設けることもできる。輝度向上フィルムによって反射した偏光状態の光は上記反射層等に向かうが、設置された拡散板は通過する光を均一に拡散すると同時に偏光状態を解消し、非偏光状態となる。すなわち、拡散板は偏光を元の自然光状態にもどす。この非偏光状態、すなわち自然光状態の光が反射層等に向かい、反射層等を介して反射し、再び拡散板を通過して輝度向上フィルムに再入射することを繰り返す。このように輝度向上フィルムと上記反射層等の間に、偏光を元の自然光状態にもどす拡散板を設けることにより表示画面の明るさを維持しつつ、同時に表示画面の明るさのむらを少なくし、均一で明るい画面を提供することができる。かかる拡散板を設けることにより、初回の入射光は反射の繰り返し回数が程よく増加し、拡散板の拡散機能と相俟って均一の明るい表示画面を提供することができたものと考えられる。

前記の輝度向上フィルムとしては、例えば誘電体の多層薄膜や屈折率異方性が相違する薄膜フィルムの多層積層体の如き、所定偏光軸の直線偏光を透過して他の光は反射する特性を示すもの、コレステリック液晶ポリマーの配向フィルムやその配向液晶層をフィルム基材上に支持したものの如き、左回り又は右回りのいずれか一方の円偏光を反射して他の光は透過する特性を示すものなどの適宜なものを用いる。

従って、前記した所定偏光軸の直線偏光を透過させるタイプの輝度向上フィルムでは、その透過光をそのまま偏光板に偏光軸を揃えて入射させることにより、偏光板による吸収ロスを抑えつつ効率よく透過させることができる。一方、コレステリック液晶層の如く円偏光を投下するタイプの輝度向上フィルムでは、そのまま偏光子に入射させることもできるが、吸収ロスを抑える点よりその円偏

光を位相差板を介し直線偏光化して偏光板に入射させることが好ましい。なお、その位相差板として $1/4$ 波長板を用いることにより、円偏光を直線偏光に変換することができる。

可視光域等の広い波長範囲で $1/4$ 波長板として機能する位相差板は、例えば波長 $550\text{ nm}$ の淡色光に対して $1/4$ 波長板として機能する位相差層と他の位相差特性を示す位相差層、例えば $1/2$ 波長板として機能する位相差層とを重畳する方式などにより得ることができる。従って、偏光板と輝度向上フィルムの間に配置する位相差板は、1層又は2層以上の位相差層からなるものであってよい。

なお、コレステリック液晶層についても、反射波長が相違するものの組み合わせにして2層又は3層以上重畳した配置構造とすることにより、可視光領域等の広い波長範囲で円偏光を反射するものを得ることができ、それに基づいて広い波長範囲の透過円偏光を得ることができる。

また、偏光板は、上記の偏光分離型偏光板の如く、偏光板と2層又は3層以上の光学層とを積層したものからなってもよい。従って、上記の反射型偏光板や半透過型偏光板と位相差板を組み合わせた反射型楕円偏光板や半透過型楕円偏光板などであってもよい。前記光学素子への反射防止フィルムの積層、さらには偏光板への各種光学層の積層は、液晶表示装置等の製造過程で順次別個に積層する方式にても行うことができるが、これらを予め積層したのものは、品質の安定性や組立作業等に優れていて液晶表示装置などの製造工程を向上させうる利点がある。積層には粘着層等の適宜な接着手段を用いる。前記の偏光板やその他の光学フィルムの接着に際し、それらの光学軸は目的とする位相差特性などに応じて適宜な配置角度とすることができる。

前述した偏光板や、偏光板を少なくとも1層積層されている光学フィルム等の光学素子の少なくとも片面には、前記反射防止フィルムが設けられているが、反射防止フィルムが設けられていない面には、液晶セル等の他部材と接着するための粘着層を設けることもできる。粘着層を形成する粘着剤は特に制限されないが、例えばアクリル系重合体、シリコン系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリエーテル、フッ素系やゴム系などのポリマーをベースポリ

マーとするものを適宜に選択して用いることができる。特に、アクリル系粘着剤の如く光学的透明性に優れ、適度な濡れ性と凝集性と接着性の粘着特性を示して、耐候性や耐熱性などに優れるものが好ましく用いうる。

また上記に加えて、吸湿による発泡現象や剥がれ現象の防止、熱膨張差等による光学特性の低下や液晶セルの反り防止、ひいては高品質で耐久性に優れる液晶表示装置の形成性などの点より、吸湿率が低くて耐熱性に優れる粘着層が好ましい。

粘着層は、例えば天然物や合成物の樹脂類、特に、粘着性付与樹脂や、ガラス繊維、ガラスビーズ、金属粉、その他の無機粉末等からなる充填剤や顔料、着色剤、酸化防止剤などの粘着層に添加されることの添加剤を含有していてもよい。また微粒子を含有して光拡散性を示す粘着層などであってもよい。

偏光板、光学フィルム等の光学素子への粘着層の付設は、適宜な方式で行いうる。その例としては、例えばトルエンや酢酸エチル等の適宜な溶剤の単独物又は混合物からなる溶媒にベースポリマーまたはその組成物を溶解又は分散させた10～40重量%程度の粘着剤溶液を調製し、それを流延方式や塗工方式等の適宜な展開方式で光学素子上に直接付設する方式、あるいは前記に準じセパレータ上に粘着層を形成してそれを光学素子上に移着する方式などがあげられる。粘着層は、各層で異なる組成又は種類等のものの重畳層として設けることもできる。粘着層の厚さは、使用目的や接着力などに応じて適宜に決定でき、一般には1～500 $\mu\text{m}$ であり、5～200 $\mu\text{m}$ が好ましく、特に10～100 $\mu\text{m}$ が好ましい。

粘着層の露出面に対しては、実用に供するまでの間、その汚染防止等を目的にセパレータが仮着されてカバーされる。これにより、通例の取扱状態で粘着層に接触することを防止できる。セパレータとしては、上記厚さ条件を除き、例えばプラスチックフィルム、ゴムシート、紙、布、不織布、ネット、発泡シートや金属箔、それらのラミネート体等の適宜な薄葉体を、必要に応じシリコン系や長鎖アルキル系、フッ素系や硫化モリブデン等の適宜な剝離剤でコート処理したものなどの、従来に準じた適宜なものを用いうる。

なお本発明において、上記した光学素子を形成する偏光子や透明保護フィルム

や光学層等、また粘着層などの各層には、例えばサリチル酸エステル系化合物やベンゾフェノール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物やシアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等の紫外線吸収剤で処理する方式などの方式により紫外線吸収能をもたせたものなどであってもよい。

本発明の反射防止フィルムを設けた光学素子は液晶表示装置等の各種装置の形成などに好ましく用いることができる。液晶表示装置の形成は、従来に準じて行いうる。すなわち液晶表示装置は一般に、液晶セルと光学素子、及び必要に応じての照明システム等の構成部品を適宜に組立てて駆動回路を組込むことなどにより形成されるが、本発明においては本発明による光学素子を用いる点を除いて特に限定はなく、従来に準じうる。液晶セルについても、例えばTN型やSTN型、 $\pi$ 型などの任意なタイプのものを用いうる。

液晶セルの片側又は両側に前記光学素子を配置した液晶表示装置や、照明システムにバックライトあるいは反射板を用いたものなどの適宜な液晶表示装置を形成することができる。その場合、本発明による光学素子は液晶セルの片側又は両側に設置することができる。両側に光学素子を設ける場合、それらは同じものであってもよいし、異なるものであってもよい。さらに、液晶表示装置の形成に際しては、例えば拡散板、アンチグレア層、反射防止膜、保護板、プリズムアレイ、レンズアレイシート、光拡散板、バックライトなどの適宜な部品を適宜な位置に1層又は2層以上配置することができる。

次いで有機エレクトロルミネセンス装置（有機EL表示装置）について説明する。一般に、有機EL表示装置は、透明基板上に透明電極と有機発光層と金属電極とを順に積層して発光体（有機エレクトロルミネセンス発光体）を形成している。ここで、有機発光層は、種々の有機薄膜の積層体であり、例えばトリフェニルアミン誘導体等からなる正孔注入層と、アントラセン等の蛍光性の有機固体からなる発光層との積層体や、あるいはこのような発光層とベリレン誘導体等からなる電子注入層の積層体や、またあるいはこれらの正孔注入層、発光層、および電子注入層の積層体等、種々の組み合わせをもった構成が知られている。

有機EL表示装置は、透明電極と金属電極とに電圧を印加することによって、有機発光層に正孔と電子とが注入され、これら正孔と電子との再結合によって生

じるエネルギーが蛍光物質を励起し、励起された蛍光物質が基底状態に戻るときに光を放射する、という原理で発光する。途中の再結合というメカニズムは、一般のダイオードと同様であり、このことから予想できるように、電流と発光強度は印加電圧に対して整流性を伴う強い非線形性を示す。

有機EL表示装置においては、有機発光層での発光を取り出すために、少なくとも一方の電極が透明でなくてはならず、通常酸化インジウムスズ（ITO）などの透明導電体で形成した透明電極を陽極として用いている。一方、電子注入を容易にして発光効率を上げるには、陰極に仕事関数の小さな物質を用いることが重要で、通常Mg-Ag、Al-Liなどの金属電極を用いている。

このような構成の有機EL表示装置において、有機発光層は、厚さ10nm程度ときわめて薄い膜で形成されている。このため、有機発光層も透明電極と同様、光をほぼ完全に透過する。その結果、非発光時に透明基板の表面から入射し、透明電極と有機発光層とを透過して金属電極で反射した光が、再び透明基板の表面側へと出るため、外部から視認したとき、有機EL表示装置の表示面が鏡面のように見える。

電圧の印加によって発光する有機発光層の表面側に透明電極を備えるとともに、有機発光層の裏面側に金属電極を備えてなる有機エレクトロルミネセンス発光体を含む有機EL表示装置において、透明電極の表面側に偏光板を設けるとともに、これら透明電極と偏光板との間に位相差板を設けることができる。

位相差板および偏光板は、外部から入射して金属電極で反射してきた光を偏光する作用を有するため、その偏光作用によって金属電極の鏡面を外部から視認させないという効果がある。特に、位相差板を $1/4$ 波長板で構成し、かつ偏光板と位相差板との偏光方向のなす角を $\pi/4$ に調整すれば、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

すなわち、この有機EL表示装置に入射する外部光は、偏光板により直線偏光成分のみが透過する。この直線偏光は位相差板により一般に楕円偏光となるが、とくに位相差板が $1/4$ 波長板でしかも偏光板と位相差板との偏光方向のなす角が $\pi/4$ のときには円偏光となる。

この円偏光は、透明基板、透明電極、有機薄膜を透過し、金属電極で反射して

、再び有機薄膜、透明電極、透明基板を透過して、位相差板に再び直線偏光となる。そして、この直線偏光は、偏光板の偏光方向と直交しているので、偏光板を透過できない。その結果、金属電極の鏡面を完全に遮蔽することができる。

## 実施例

以下に、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何等限定されるものではない。

### 実施例 1

#### (硬化性樹脂組成物の調製)

フッ素化合物 (B)、ポリエチレングリコール、ヘキサメチロールメラミン、酸発生剤を含有する組成物としてオプスター JTA105 (JSR社製、固形分 5 重量%) を用いた。硬化剤としては、JTA105A (JSR社製、固形分 5 重量%) を用いた。フッ素化合物 (B) のポリスチレン換算による数平均分子量は 8000 であった。シロキサンオリゴマー (A) として、コルコート N103 (コルコート社製、固形分 2 重量%) を用いた。平均分子量は 950 のジメチルシロキサンオリゴマーであった。

オプスター JTA105 を 100 重量部、JTA105A を 1 重量部、コルコート N103 を 590 重量部および酢酸ブチルを 151.5 重量部を混合して硬化性樹脂組成物を調製した。硬化性樹脂組成物中のフッ素原子含有量は 24 重量% であった。なお、フッ素原子 (F) 含有量は、X線光電子分光法 (XPS) により表面に存在している C、N、O、F、Si の合計を 100 とし、これらから F の存在比率を算出したものである。

#### (ハードコート樹脂組成物の調製)

ウレタンアクリレート系モノマーとしてユニディック 17-806 (大日本インキ化学工業社製) を 100 重量部、架橋ポリスチレン粒子として SX350-H (綜研化学社製) を 14 重量部、チキソトロピー剤としてルーセントライト SAN (コープケミカル社製) を 0.1 重量部、光重合開始剤としてイルガキュア 907 (チバスペシャルティケミカルズ社製) を 5 重量部、レベリング剤としてメガファック F470 (大日本インキ化学工業社製) を 0.5 重量部およびトルエ



ン 1 8 7. 4 重量部を配合してハードコート樹脂組成物を調製した。

(反射防止フィルム付き偏光板の作製)

厚さ 2 6  $\mu\text{m}$  のヨウ素-ポリビニルアルコール系偏光子の両面に、ポリビニルアルコール系接着剤を介して、厚さ 8 0  $\mu\text{m}$  のトリアセチルセルロースフィルムを接着した偏光板を用意した。当該偏光板の片面に、上記ハードコート樹脂組成物をワイヤーバーを用いて塗布し、溶媒乾燥後に低圧 UV ランプにて紫外線照射し 5  $\mu\text{m}$  厚みのハードコート層を形成した。ハードコート層を形成した樹脂の屈折率は 1. 5 2 であった。続いて、上記で調製した硬化性樹脂組成物を、ハードコート層上にワイヤーバーを用いて硬化後の厚みが約 1 0 0 nm となるように塗工し、1 3 5  $^{\circ}\text{C}$  で 3 分間加熱硬化して反射防止層を形成し反射防止フィルム付き偏光板を作製した。反射防止層の屈折率は 1. 4 3 であった。

#### 実施例 2

実施例 1 のハードコート樹脂組成物の調製において、架橋ポリスチレン粒子を配合しなかったこと以外は実施例 1 と同様にしてハードコート樹脂組成物を調製した。続いて、当該ハードコート樹脂組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして反射防止フィルム付き偏光板を作製した。

#### 実施例 3

実施例 1 の硬化性樹脂組成物の調製において、オプスター J T A 1 0 5 を 1 0 0 重量部、J T A 1 0 5 A を 1 重量部、コルコート N 1 0 3 を 2 5 2. 5 重量部および酢酸ブチルを 1 5 1. 5 重量部を混合したこと以外は実施例 1 と同様にして硬化性樹脂組成物を調製した。続いて、当該硬化性樹脂組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして反射防止フィルム付き偏光板を作製した。反射防止層の屈折率は 1. 4 2 であった。

#### 実施例 4

実施例 1 の硬化性樹脂組成物の調製において、オプスター J T A 1 0 5 を 1 0 0 重量部、J T A 1 0 5 A を 1 重量部、コルコート N 1 0. 3 を 2 2 7 2. 5 重量部および酢酸ブチルを 1 5 1. 5 重量部を混合したこと以外は実施例 1 と同様にして硬化性樹脂組成物を調製した。続いて、当該硬化性樹脂組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして反射防止フィルム付き偏光板を作製した。反射防止

層の屈折率は1.44であった。

#### 実施例 5

実施例 1 の硬化性樹脂組成物の調製において、シロキサンオリゴマー (A) として、コルコート N 1 0 3 (コルコート社製) の代わりに、コルコート P (コルコート社製、平均分子量は 8 0 0 0 のジエチルシロキサンオリゴマー) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして硬化性樹脂組成物の調製した。硬化性樹脂組成物中のフッ素原子含有量は 2.3 重量%であった。続いて、当該硬化性樹脂組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして反射防止フィルム付き偏光板を作製した。反射防止層の屈折率は 1.43 であった。

#### 比較例 1

実施例 1 の硬化性樹脂組成物の調製において、コルコート N 1 0 3 (コルコート社製) を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして硬化性樹脂組成物の調製した。続いて、当該硬化性樹脂組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして反射防止フィルム付き偏光板を作製した。反射防止層の屈折率は 1.39 であった。

#### 参考例 1

実施例 1 の硬化性樹脂組成物の調製において、オプスター J T A 1 0 5 を 1 0 0 重量部、J T A 1 0 5 A を 1 重量部、コルコート N 1 0 3 を 1 0 8.2 重量部および酢酸ブチルを 1 5 1.5 重量部を混合したこと以外は実施例 1 と同様にして硬化性樹脂組成物を調製した。続いて、当該硬化性樹脂組成物を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして反射防止フィルム付き偏光板を作製した。反射防止層の屈折率は 1.41 であった。

#### 比較例 2

実施例 1 の硬化性樹脂組成物の調製において、コルコート N 1 0 3 (コルコート社製) の代わりに、テトラエトキシシラン (部分縮合物、平均分子量約 2 0 0) を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして硬化性樹脂組成物の調製した。硬化性樹脂組成物は調製後しばらくしてゲル化したため、塗工することができなかった。

実施例および比較例で得られた反射防止フィルムの付き偏光板について下記の

評価を行った。結果を表 1 に示す。

(反射率の測定)

偏光板の反射防止層が形成されていない面に、黒色アクリル板（厚さ 2 mm）を粘着剤で貼り合せ裏面の反射をなくした。このサンプルを、島津製作所製の傾斜積分球付き分光光度計（UV-2400/8°）にて分光反射率（鏡面反射率＋拡散反射率）を測定し、C光源/2°視野の全反射率（％，Y値）を計算により求めた。

(反射防止層の表面の Si/F)

反射防止層の表面の Si および F の存在比率を X線光電子分光法（XPS）にて分析し、ピーク強度比（Si/F）を求めた。測定装置には（株）島津製作所製の AXIS-HS1 を用いた。

(耐擦傷性)

反射防止フィルムの付き偏光板を、幅 25 mm、長さ 100 mm の大きさに切断し、偏光板の反射防止フィルムが形成されていない面をガラス板に貼り付けた。直径 25 mm の円柱の平滑な断面に、スチールウール #0000 に加重 400 g にて、反射防止層表面を毎秒約 100 mm の速度で 10 往復した。試験後に上記と同様の方法で反射率を測定した。耐擦傷性の試験前の反射率に比する変化量を表 1 に示す。傷が多く入っていれば、表面形状の凹凸化に伴う乱反射および反射防止層の光学厚みの乱れに伴った反射率上昇が観測される。

表 1

	全反射率 (%)	S i / F 比	耐擦傷性 (%)
実施例 1	2 . 4	0 . 5 5	+ 0 . 0 5
実施例 2	2 . 2	0 . 5 5	+ 0 . 0 6
実施例 3	2 . 2	0 . 4 1	+ 0 . 1
実施例 4	2 . 5	0 . 8 3	+ 0 . 0 4
実施例 5	2 . 4	0 . 5 4	+ 0 . 0 6
比較例 1	2 . 1	0 . 2 8	+ 1 . . 9
参考例 1	2 . 1	0 . 3 6	+ 1 . 0

上記、結果に示すとおり実施例で耐擦傷性の良好な反射防止層が形成され、反射防止特性に優れるものであることが分かる。

## 産業上の利用可能性

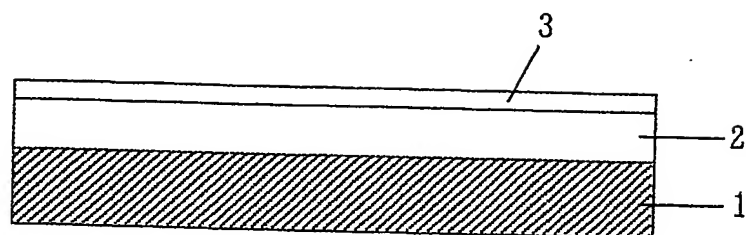
本発明の硬化性樹脂組成物は反射防止層形成剤として有用であり、その硬化膜は、反射防止フィルムの反射防止層を形成する。当該反射防止層を有する反射防止フィルムは、光学素子と組み合わせて用いることができ、液晶ディスプレイ（LCD）、有機EL表示装置、PDPなどの表示装置において画面の視認性の低下を抑えるために用いられている。たとえば、ワープロ、コンピューター、テレビ、カーナビゲーション用モニター、ビデオカメラ用モニター、携帯電話、PHS等に利用できる。

## 請求の範囲

1. エチレングリコール換算による平均分子量が500～10000であるシロキサンオリゴマー（A）、  
およびポリスチレン換算による数平均分子量が5000以上であって、フルオロアルキル構造およびポリシロキサン構造を有するフッ素化合物（B）を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。
2. 硬化組成物中のフッ素原子含有量が、20重量%以上であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の硬化性樹脂組成物。
3. さらに、架橋性化合物を含有していることを特徴とする請求の範囲第1項又は第2項に記載の硬化性樹脂組成物。
4. さらに、酸発生剤を含有していることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。
5. 請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化膜。
6. X線光電子分光法により測定した、硬化膜表面のシリコン原子（Si）とフッ素原子（F）のピーク強度比（Si/F）が0.4～2であることを特徴とする請求の範囲第5項に記載の硬化膜。
7. 透明基板の片面に直接または他の層を介してハードコート層が設けられており、さらに当該ハードコート層の表面に反射防止層が積層された反射防止フィルムにおいて、前記反射防止層が、請求の範囲第5項又は第6項に記載の硬化膜により形成されたものであることを特徴とする反射防止フィルム。
8. ハードコート層の表面が凸凹形状となっており光防眩性を有することを特徴とする請求の範囲第7項に記載の反射防止フィルム。
9. 請求の範囲第7項又は第8項に記載の反射防止フィルムが、光学素子の片面又は両面に設けられていることを特徴とする光学素子。
10. 請求の範囲第7項又は第8項に記載の反射防止フィルムまたは請求の範囲第9項に記載の光学素子を装着した画像表示装置。

# Drawings

## Fig 1



## Fig 2

